

# Effects of Grinding on Preparation of Fine Ceramics and Leaching Behavior of Valuable Metal Compounds(ファインセラミックスの合成と有価金属化合物の抽出挙動に及ぼす粉碎効果)

著者	James M. Filio
号	1522
発行年	1994
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10329">http://hdl.handle.net/10097/10329</a>

氏 名	ジェームス M. フィリオ James M. Filio
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 9 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 53 年 3 月 フィリピン, アダムソン大学工学部地質工学科卒業
学 位 論 文 題 目	Effects of Grinding on Preparation of Fine Ceramics and Leaching Behavior of Valuable Metal Compounds (ファインセラミックスの合成と有価金属化合物の 抽出挙動に及ぼす粉碎効果)
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 齋藤 文良      東北大学教授 中塚 勝人 東北大学教授 早稲田嘉夫      東北大学教授 佐々木 弘

## 論 文 内 容 要 旨

- Chapter 1 Introduction
- Chapter 2 Changes in Physical and Thermal Behavior of Mechanically Activated Clay Minerals
- Chapter 3 Mechanoynthesis of Inorganic Compounds at Room Temperature by a Mixed Grinding Technique
- Chapter 4 Effect of Mixed Grinding on Preparation of Forsterite Ceramics
- Chapter 5 Effect of Mixed Grinding on Preparation of Cordierite Ceramics and their Properties
- Chapter 6 Effect of Grinding on Leaching Behavior of Metal Compounds from the Heavy Oil Soot (EP Dust)
- Chapter 7 Conclusion

粉碎操作は、単にものを砕いて細かくするというのみでなく、メカノケミカル効果により、原料の結晶構造や粉体特性を変化させることがある。粉碎過程で発現するメカノケミカル効果を積極的に利用すると、例えば、複数種類の粉体成分から常温で新しい物質が合成される場合や、第3物質を添加して混合粉碎すると、物質中の難分離性特定成分を易分離性成分へ変えることができ、溶媒抽出法と組み合わせて、特定成分を比較的容易に分離することが可能となる場合がある。このように、粉碎機は、粉体の改質や反応機として利用することもでき、それに対する関心が近年急速に高まっている。

ファインセラミックスの製造プロセッシングにおいては、はじめに原料粉体が準備され、必要に応じて添加剤等を加えて機械的混合・粉碎操作が行われ、分級、混練、成形、焼結、加工各操作を経て最終製品（セラミックス）が作られる。この一連のファインセラミックス製造プロセッシングにおいては、焼結前の原料調整操作が、極めて重要であり、特に、原料粉体に対する機械的混合・粉碎操作は、その後のプロセッシングや最終製品の特性に大きく影響する。この機械的混合・粉碎操作の段階で、メカノケミカル効果を積極的に利用すると、粉碎過程で新しい粉体の合成や、プロセスの改善、焼結体組成並びに特性の向上が期待される。

一方、重質油を燃料源とする火力発電所から大量に排出されるダスト（EPダスト）から、微量で有価な金属化合物を分離回収するプロセスが稼働しているが、このプロセスではバナジウムの回収率が10%程度であり、更なる回収率向上の方法が望まれている。

このような観点から、本研究では、まず、セラミックス原料粉体として多用されている粘土鉱物を対象にして、粉碎による粘土鉱物のメカノケミカル効果の定量的評価と結晶構造変化の機構解明について検討した。この検討結果を踏まえて、アルミニウム含有粘土鉱物と水酸化カルシウムの混合粉碎から、メカノケミカル反応により常温で水酸化カルシウム・アルミニウムの合成を試みた。更に、2種類並びに3種類から構成される粉体の混合粉碎から、ファインセラミックス原料粉体を調整し、その組成や物性と、焼結後の組成や特性と粉碎工程との関連性を検討した。次いで、EPダスト中のバナジウム、ニッケル、鉄各化合物の水に対する溶解性と粉碎工程との関係を基にして、粉碎操作がバナジウム化合物の選択的溶解にどの程度効果的であるかについて検討した。

## 第1章

第1章では、粉碎操作の目的とメカノケミカル効果の利用に関する既往の研究を概説し、粉碎操作からメカノケミカル効果を積極的に利用する場合の問題点を指摘した。その上で、同効果をセラミックス製造プロセッシングや特定成分の分離への適用可能性について述べ、同時に、本研究の意義と目的を要約した。

## 第2章

第2章では、セラミックス原料粉体として多用されている4種類の粘土鉱物（タルク、パイロフィライト、セリサイト、アンチゴライト）に対し、乾式粉碎を行い、粉体の結晶構造変化をX線回折法、熱分析等により定量的に評価した。また、X線回折法に基づく動径分布関数解析により、粘土

鉱物の無定形化の機構を解明した。また、粉体の密度、比表面積、単一粒子強度などの物性・特性と粉碎によって発現するメカノケミカル効果との関連性を検討した。

エネルギー密度の異なる2種類の粉碎機を用いた乾式粉碎では、よりエネルギー密度が高い粉碎機ほど短時間で無定形化することを示し、その上で、無定形化の機構は結晶構造の中の(OH)基が粉碎によって離脱することによって進行することを定量的に明らかにした。付随して、この粉碎過程での結晶構造変化は粉体の密度や単一粒子強度の変化と対応することや、粉碎産物の比表面積が粉碎時間の増大と共に減少する機構を、粒度分布測定や走査型電子顕微鏡観察などを駆使して明らかにした。

### 第3章

第3章では、遊星ボールミルを用い、アルミニウム含有粘土鉱物ならびにボーキサイトと水酸化カルシウムとの混合粉碎を行い、水酸化カルシウム・アルミニウムを常温で合成し、その反応機構や粉碎産物の特性について検討した。

まず、反応過程を熱力学的データベースに基づき評価すると、ギブサイトー水酸化カルシウム並びにカオリナイトー水酸化カルシウムの2つの混合系では、生成自由エネルギー変化がプラスであり、自然反応は望めないが、混合粉碎操作によるとメカノケミカル効果により水酸化カルシウム・アルミニウムが常温で合成できることを実証した。また、このメカノケミカル合成に及ぼす水分や水酸化カルシウムの役割を明らかにし、その上で、ボーキサイトからのアルミナ成分の分離の可能性を示した。更に、ここで合成した水酸化カルシウム・アルミニウムを含む粉体が水硬性を有することも明らかにした。

### 第4章

第4章では、タルクと炭酸マグネシウムないし酸化マグネシウムの2種類の混合粉体系を遊星ボールミルにより混合粉碎し、フォルステライト組成の原料粉体を調整して、原料の結晶構造、混合物組成、粉体物性や焼結体組成が粉碎工程とどのように関連するかについて検討した。

粉碎時間が短く、結晶構造が維持された状態での粉体混合物では、組成の不均一化が伴い、これを焼結する場合、焼結体に均一なフォルステライト相を形成するには1673K以上の高温を必要とした。これに対して、粉碎工程を経た混合粉体では、均一相生成温度が1100K程度となり、焼結プロセスが容易になることを示した。また、酸化マグネシウムを用いた系に比較して炭酸マグネシウムを用いた系の方が、粉碎による粉体試料の結晶構造変化と組成の均一化が進行し易く、且つ、焼結によるフォルステライト均一相生成温度も低くなることを明らかにした。

### 第5章

第5章では、タルク、カオリナイト、ギブサイトの3種類の粉体を遊星ボールミルにより混合粉碎し、コーディエライト組成の原料粉体を調整して、その組成、結晶構造、焼結過程での生成相等と粉碎工程との関連性について検討した。また、焼結体の熱膨張係数や誘電特性を計測し、これら

の特性の向上と粉碎工程との関係を検討した。

まず、各粉体構成成分は約240分粉碎によりほぼ結晶構造は無定形化し、また、約120分粉碎で組成の均一化が達成できることを明らかにした。次いで、焼結による $\alpha$ -コーディエライト均一相を生成する温度は、未粉碎試料では1613K以上必要であるが、粉碎処理した混合粉体では1473Kと相対的に低下することを明らかにし、この系での焼結プロセスの改善に粉碎操作が寄与できることを示唆した。また、未粉碎の場合より120分以上粉碎処理した場合の方が、焼結体の熱膨張係数は低下し、コーディエライトとしての熱膨張特性が良好になることを示した。更に、120分粉碎処理の場合の焼結体誘電特性は良好となり、逆に、過度の粉碎操作は同特性を低下させることを明らかにした。

## 第6章

第6章では、重質油燃焼煤をエネルギー密度の異なる3種類の粉碎機で乾式並びに湿式粉碎し、燃焼煤中の有価金属化合物の蒸溜水への溶解性と粉碎工程との関連性を検討した。

まず、重質油の化学組成、形態等の化学的並びに材料科学的評価を行い、メカノケミカル反応の可能性について予備的検討を行った。その結果を踏まえて、それぞれの粉碎機による燃焼煤の粉碎を行い、蒸溜水に対する粉碎産物中の有価金属化合物の溶解性を測定した。その結果、粉碎過程で燃焼煤中の硫酸アンモニウムとバナジウム化合物とがメカノケミカル反応を呈し、例えば、バナジウム収率は、未粉碎処理で約10%であったものが、遊星ボールミルによる乾式粉碎では、45分粉碎で約95%まで増大するなど、バナジウム化合物の水への溶解性が大幅に向上することを明らかにした。しかし、他の金属化合物の溶解性には変化がなく、また、湿式粉碎ではどの金属化合物の溶解性にも変化がなかった。以上の結果は、現在稼働しているEPダストからの有価物分離プロセスに、乾式粉碎という簡単な操作を導入することにより、バナジウム回収率が大幅に改善されることを示唆するものである。

## 第7章

第7章は、結論であり、本研究課題であるファインセラミックスの合成と有価金属化合物の抽出挙動に及ぼす粉碎効果に関して得られた結果を総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

固体を粉砕する過程で発現するメカノケミカル効果を工学的に利用する上で、その発現メカニズムを定量的に把握することが重要である。また、これを踏まえた利用技術とその応用事例の蓄積は、工学的展開の基礎をなすものである。

本論文は、各種粘土鉱物を対象に、粉砕過程における結晶構造変化の機構を解析し、これに引き続く粉体の常温合成の挙動、並びに、焼結後のセラミックスの特性に及ぼす粉砕効果を明らかにし、評価したものである。さらに、重油燃焼煤中に含まれる有価金属化合物の水への溶解性が、粉砕により促進されることを明らかにしたものであり、全編7章より構成されている。

第1章は、緒論である。

第2章では、タルク、パイロフィライト、アンチゴライト、カオリナイト、セリサイトの粘土鉱物を対象にして粉砕による粉体物性と結晶構造変化との関連性を示し、併せて、X線回折法並びにそれを利用した動径分布解析法等により解析した結果、粘土鉱物の結晶構造変化の機構は結晶中の(OH)基の離脱によるものであることを明らかにした。

第3章では、カオリナイト、ギブサイト、ボーキサイトのそれぞれの試料に水酸化カルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )を添加し、乾式混合粉砕した結果、いずれの混合系の場合も、含水トルカルシウムアルミネート( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ )が常温でメカノケミカル合成できることを明確にした。また、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ を含む粉砕混合物は、水硬性を有し、ビッカース硬度が最大となる粉砕処理時間があることを明らかにした。

第4章では、タルクと炭酸マグネシウム、タルクと酸化マグネシウムの2つの2成分系混合物を出発物質として、乾式混合粉砕並びに焼結工程を経て得られるフォルステライトの組成と粉砕工程との関連性や、出発物質の違いによる焼結体組成の相違について検討している。いずれの混合系においても、粉砕により組成の均一化が促進されるが、タルクと酸化マグネシウム混合系に比較して、タルクと炭酸マグネシウム混合系の方が、粉砕による結晶構造の無定形化が進行し易く、また、低焼結温度でフォルステライト均一相が合成できることを明らかにした。

第5章では、カオリナイト、タルク、ギブサイトの3成分系混合物を出発物質として乾式混合粉砕し、焼結後に得られるコーディエライトの組成や特性に及ぼす粉砕工程の影響について検討した。粉砕処理が、混合物組成の均一化をミクロなスケールで促進し、低焼結温度で不純物相の少ないコーディエライトを合成できる事を明らかにした。また、粉砕処理が、コーディエライトセラミックの熱膨張係数の低減や、誘電率の改善に寄与することを明らかにした。

第6章では、重油燃焼煤(EP煤)の粉砕処理が、EP煤に含まれる有価金属化合物の水への溶解性にどのように影響するかについて検討した。EP煤の湿式粉砕では、有価金属化合物の溶解性に変化は認められないが、乾式粉砕では、特に、バナジウム化合物の溶解性が顕著に改善されることを明らかにした。これは、EP煤中の不溶解性バナジウム化合物が、共存する硫酸アンモニウムとメカノケミカル反応し、可溶性化合物へと変化することに帰着できることを明確にした。

第7章は、結論である。

以上、本論文は、粘土鉱物並びに重油燃焼煤を対象にして、粉砕によるメカノケミカル効果の発

現機構を明らかにし、粉碎工程が、粉体の常温合成を可能にし、また、焼結体組成・特性を向上させ、更に、有価物抽出挙動にも影響することを確認したものであり、資源工学、素材工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として合格と認める。